

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-000362

(43)Date of publication of application : 11.01.1994

(51)Int.Cl.

B01J 13/16  
A01N 25/28  
// C11B 9/00

(21)Application number : 04-190014

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 23.06.1992

(72)Inventor : KIYAMA KENTAROU  
UMEZAWA KAZUKO  
YASUE RYOJI  
KISHITA MOTOTAKA

## (54) PRODUCTION OF MICROCAPSULES

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce at high yield and industrially advantageously a large microcapsules contg. hydrophobic liquid as a core material by using an interfacial polymerization reaction.

CONSTITUTION: In a production of microcapsules in which hydrophobic liquid is covered with polyurethane or polyurethane resin by the interfacial polymn. reaction, the hydrophobic liquid formed by being dissolved with a polybasic halide and a polyvalent isocyanate is added to an aq. solution of a water soluble high molecular material having OH group, NH<sub>2</sub> group or NH group and is dispersed and then, after alkali compd. is added, a polyvalent amine or polyhydric alcohol is added.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the hydrophobic liquid which polybasic acid halide and multiple-valued isocyanate come to dissolve in the manufacture approach of the microcapsule which covers a hydrophobic liquid with an interfacial-polymerization reaction with poly urea or polyurethane resin An OH radical and NH<sub>2</sub> The manufacture approach of the microcapsule characterize by adding a multiple-valued amine or polyhydric alcohol after adding and distributing in the water solution of the water soluble polymer matter which has a radical or NH radical and adding an alkaline compound subsequently .

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the microcapsule which an interfacial-polymerization reaction covers with poly urea and polyurethane resin by using hydrophobic liquids, such as perfume, an insecticide, and fertilizer, as the heart matter.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of obtaining the capsule which multiple-valued isocyanate is made to react to JP,42-771,B with water or amines, and has poly urea wall membrane, for example as encapsulation in which synthetic macromolecule wall membrane, such as poly urea and polyurethane, is made to form by the interface by using a hydrophobic liquid as the heart matter conventionally is indicated. Moreover, to JP,47-13740,B, JP,52-13508,B, and JP,62-193641,A, the hydrophobic liquid in which multiple-valued isocyanate was dissolved is added in emulsion stabilizer content water solutions, such as polyvinyl alcohol, it distributes, and the method of obtaining a microcapsule is indicated by making polyurea resin generate at the interfacial-polymerization reaction which subsequently adds a multiple-valued amine.

[0003] Although the microcapsule to which these approaches carry out single covering of the hydrophobic liquid by resin, such as poly urea and polyurethane, is obtained and particle size can manufacture the microcapsule to 50-100 micrometers, if the particle size of a microcapsule is set to 150 micrometers or more, film reinforcement will fall, and there is a problem of destroying by churning during a reaction of the capsule film.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] All front faces decrease in number by enlarging the particle size, sustained-release [ a microcapsule's ] improves, and since it has the advantage that it can identify now with the naked eye, development of the more effective manufacture approach of a microcapsule with a large particle size with a particle size of 150 micrometers or more is demanded.

[0005] It was made in order that this invention might meet the above-mentioned request, and it aims at offering the manufacture approach of a microcapsule that a microcapsule with a large particle size which contains a hydrophobic liquid as heart matter can be manufactured by high yield according to an interfacial polymerization.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the manufacture approach of the microcapsule which covers a hydrophobic liquid with an interfacial-polymerization reaction by resin, such as poly urea or polyurethane, as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose The hydrophobic liquid which polybasic acid halide and multiple-valued isocyanate come to dissolve An OH radical and NH<sub>2</sub> After making it add and distribute in the water solution of the water soluble polymer matter which has a radical or NH radical and adding an alkaline compound subsequently, by adding a multiple-valued amine or polyhydric alcohol The knowledge of being high yield and being able to manufacture industrially advantageously a microcapsule with a large particle size which contains a hydrophobic liquid as heart matter was carried out.

[0007]

[Function of the Invention] It is the hydrophobic liquid which polybasic acid halide and multiple-valued isocyanate come to dissolve An OH radical and NH<sub>2</sub> If it adds and distributes and an alkaline compound is further added in the water solution of the water soluble polymer matter which has a radical or NH radical, an alkaline compound works as a catalyst, a bridge will be partially constructed over the above-mentioned water soluble polymer matter by polybasic acid halide by the interface of a hydrophobic liquid and the aqueous phase, and a porous thin film will be formed. Furthermore, if a multiple-valued amine or polyhydric alcohol is added to this, poly urea or polyurethane wall membrane will form by the polymerization reaction with multiple-valued

isocyanate, a multiple-valued amine, or polyhydric alcohol, and a microcapsule will be obtained.

[0008] Thus, polybasic acid halide, an OH radical, and NH<sub>2</sub> After a reaction with the water soluble polymer matter which has a radical or NH radical advances, even if a reaction with multiple-valued isocyanate, a multiple-valued amine, or polyhydric alcohol occurs, the microcapsule film forms double membrane structure, film reinforcement improves and the particle size of a capsule is set to 150 micrometers or more, the capsule film does not break.

[0009]

[Embodiment of the Invention] It is the hydrophobic object which polybasic acid halide and multiple-valued isocyanate come to dissolve first in this invention An OH radical and NH<sub>2</sub> It is made to distribute in the water solution of the water soluble polymer matter which has a radical or NH radical.

[0010] Here, a hydrophobic liquid serves as heart matter of a microcapsule, and is variously chosen according to the application of a microcapsule etc., for example, can use one sort, such as ester, alcohols, aldehydes, ketones, and hydrocarbons, or two sorts or more. Especially in the manufacture approach of this invention, since a microcapsule can be manufactured by high yield even if alcohols contain in the hydrophobic liquid, water poor solubility, such as a hexanol, a cis--3-hexanol, linalool, a geraniol, citronellol, alpha-terpineol, l-menthol, a borneol, benzyl alcohol, and beta-phenylethyl alcohol, or insoluble alcohols can be effectively used as a hydrophobic object. That into which these hydrophobic liquid could be used for as it was, or solid matter was infiltrated may be used.

[0011] Moreover, as polybasic acid halide dissolved in this hydrophobic liquid, tele phthloyl chloride, horse mackerel POIRU chloride, SEBAKOIRU chloride, iso phthloyl chloride, 4, and 4'-biphenylcarboxyl chloride, 1, 10-Deccan dicarbonyl chloride, DODEKANJI acid chloride, benzene tetra-acid chloride, TORIME soil trichloride, etc. are mentioned, for example. These polybasic acid halide is independent, or can use one sort combining two or more sorts.

[0012] Although especially the amount of the polybasic acid halide used is not restricted, it is desirable to make it dissolve so that the concentration of the polybasic acid halide in a hydrophobic liquid may become in l. and 0.01-2.5 mols /.

[0013] furthermore, as multiple-valued isocyanate dissolved in a hydrophobic liquid with the above-mentioned polybasic acid halide Hexamethylene di-isocyanate, toluylene di-isocyanate, diphenylmethane diisocyanate, m-xylylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, Trimethyl hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, Diisocyanate, such as xylylene -1, 4-JIISO thiocyanate, and ethylidyne JIISO thiocyanate, or JIISO thiocyanate; Triphenylmethane color isocyanate, Tri-isocyanate, such as octyl silane tri-isocyanate; What is marketed from Bayer by trade names, such as Desmodurs L, T, N, E, Z, R, and M, And the multiple-valued isocyanate which a multiple-valued amine, the multiple-valued carboxylic acid, the multiple-valued thiol, the multiple-valued hydroxy compound, the epoxy compound, etc. added is mentioned.

[0014] Although especially the amount of the multiple-valued isocyanate used is not restricted, it is desirable to make it dissolve so that the multiple-valued isocyanate concentration in a hydrophobic liquid may become in l. and 0.05-10.0 mols /. These multiples-valued isocyanate is independent, or can use one sort combining two or more sorts.

[0015] The OH radical and NH<sub>2</sub> which add the above-mentioned hydrophobic liquid The following are mentioned as water soluble polymer matter which has a radical and NH radical. As a natural system giant molecule, a pullulan, xanthan gum, curdlan, a dextrin, SAKUSHINO glucan, sizofiran, NIGERAN, levan, a rutin acid, Microorganism system giant molecules, such as a mannan and Basidiomycetes polysaccharide, Cyamoposis Gum, locust bean gum, tamarind gum and a tare -- fruits polysaccharide, such as seed polysaccharide, such as gum, pectin, and KUINSU seed gum, -- Rhizome polysaccharide, such as starch and a dextrin, gum arabic, the Arabia galactan, Animal system macromolecules, such as seaweed polysaccharide, such as resin polysaccharide, such as a tragacanth gum, karaya gum, and GATIGAMU, a carrageenan, an alginic acid, an agar, and a furcellaran, gelatin, casein, albumin, and chitosan, etc. are mentioned.

[0016] As a semisynthesis system giant molecule, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose phthalate, a cation-ized cellulose, a sulfuric-acid cellulose, a starch derivative, a Cyamoposis Gum derivative, etc. are mentioned.

[0017] As a synthetic system giant molecule, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, water-soluble nylon, a polyethylene glycol, etc. are mentioned. These water soluble polymers are independent, or one sort can be used for them combining two or more sorts. In addition, especially in these, polyvinyl alcohol and gelatin are desirable.

[0018] The above-mentioned OH radical and NH<sub>2</sub> Although the concentration in aqueous [ of the water soluble polymer matter which has a radical and NH radical ] is not independently limited, it is desirable to consider as 0.1

- 3% especially 0.01 to 5% (it is below the same% of the weight). If water soluble polymer concentration separates from the above-mentioned range, microcapsule yield may fall. Furthermore, as for the addition to the inside of water soluble polymer content aqueous [ of the hydrophobic liquid which polybasic acid halide and multiple-valued isocyanate dissolved ], it is desirable to consider as 10 - 100% to a water soluble polymer content water solution.

[0019] Subsequently, in the manufacture approach of this invention, in the water soluble polymer water solution which distributed the hydrophobic liquid, after adding an alkaline compound, a multiple-valued amine or polyhydric alcohol is added, and a microcapsule is obtained.

[0020] In this invention, after adding an alkaline compound in this way, by adding a multiple-valued amine or polyhydric alcohol in a water soluble polymer water solution First, if an alkaline compound works as a catalyst, a water soluble polymer constructs a bridge partially by polybasic acid halide by the interface, a porous thin film is formed and a multiple-valued amine or polyhydric alcohol is subsequently added By the polymerization reaction with multiple-valued isocyanate, a multiple-valued amine, or polyhydric alcohol, double membrane structure is formed and poly urea with large film reinforcement or polyurethane wall membrane forms.

[0021] In this case, as an alkaline compound, the salt of alkali or alkali, and weak acid can be used, and NaOH, KOH and calcium (OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2(NH<sub>4</sub>) CO<sub>3</sub>, a sodium silicate, sodium phosphate, etc. are specifically desirable. Although the addition of an alkaline compound is chosen suitably, it is desirable to carry out to 5 - 100% of the neutralization equivalent of the acid generated by the crosslinking reaction of a water soluble polymer and multiple-valued halide.

[0022] Furthermore, although especially a reaction condition is not restricted in case an alkaline compound is added, a reaction advances easily by agitating for 1 - 60 minutes with the reaction temperature of 0-60 degrees C preferably.

[0023] As a multiple-valued amine, the amine more than trivalent [ , such as denaturation polyamine, such as diamines, such as a hexamethylenediamine, m-xylylene diamine, ethylenediamine, 1,4-diaminobutane, p-phenylene diamine, a lysine, a piperazine, and 2 base amino acid, and an amine addition product of an epoxy resin, diethylenetriamine triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and pentaethylenehexamine, ] etc. is mentioned.

[0024] As polyhydric alcohol, ethylene glycol, butanediol, hexandiol, A xylylene glycol, a polyoxypropylene glycol, a glycerol, Polyether polyols, such as pentaerythritol, an ethylene horse mackerel peat, Polyester polyols, such as an acrylic esthetic roll, acrylic polyol, The polyol which principal chains, such as poly butane diene polyol, polyolefine system polyol, and saponification EVA (ethylene-vinyl acetate copolymerization object), become from C-C association, Fire-resistant polyols, such as phosphorus-containing polyol, halogen-containing polyol, aromatic amine system polyol, phenol system polyol, and aromatic series system polyester, are mentioned.

[0025] These multiples-valued amine or polyhydric alcohol is independent, or one sort can be used for it combining two or more sorts. As for the above-mentioned multiple-valued amine or the addition of polyhydric alcohol, it is desirable to carry out to 10 - 1000% of the reaction equivalent of multiple-valued isocyanate.

[0026] In addition, although especially the reaction condition at the time of adding a multiple-valued amine or polyhydric alcohol is not limited, it is agitating 0-80 degrees C of reaction temperature preferably for about 1 to 6 hours, and a polymerization reaction progresses efficiently.

[0027]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the microcapsule of this invention, as explained above, it is high yield and the microcapsule which contains a hydrophobic liquid as heart matter using an interfacial-polymerization reaction can be manufactured advantageously industrially, especially, by improvement in capsule film reinforcement, the manufacture of a big thing (for example, 150 micrometers or more) of capsule particle size is attained, and the capsule film has precise structure.

[0028] Furthermore, since the heart matter is covered with the porous thin film, it has sustained-release and the heart matter is emitted gradually, the microcapsule obtained by the manufacture approach of this invention can encapsulate various perfume as heart matter, and it can use as fragrance products, such as an aromatic, or it can encapsulate an insecticidal component, a attractant, a repellent, a germicide, a herbicide, etc. as heart matter, and they can be used for it as agricultural chemicals, an insecticide, etc.

[0029]

[Example] Although an example is shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0030] After dissolving tele phthloyl chloride 2.3g and hexamethylene di-isocyanate 20g in 150g of perfume constituents containing linalool 65% amyl acetate 5% 1-hexanol 10% ethyl KAPUROETO 10% example 1 ethyl-

butyrate 10%, this perfume constituent was distributed under churning in 750g of water solutions containing polyvinyl alcohol (polymerization-degree 500, whenever [ saponification ] 88%) 7.5g, and it adjusted so that particle size might be set to an average of 300 micrometers.

[0031] Subsequently, 46g of sodium-hydroxide water solutions was added to the distributed solution of this perfume constituent 2% with the reaction temperature of 20 degrees C, it agitated for 10 minutes, and the porous thin film which constructed the bridge over the interface of a perfume constituent and the aqueous phase by tele phthloyl chloride in polyvinyl alcohol was made to form. Existence of this thin film was checked with the optical microscope.

[0032] Furthermore, hexamethylenediamine 14g was added to these dispersion liquid, it agitated for 2 hours, the polymerization reaction of hexamethylene di-isocyanate and a hexamethylenediamine was advanced by the interface of a perfume constituent and the aqueous phase, and the microcapsule which has poly urea wall membrane was obtained.

[0033] The mean particle diameter of this microcapsule is 300 micrometers, and was able to check that existence with the naked eye. Moreover, when these microcapsule dispersion liquid were observed with the optical microscope, the perfume constituent particle which is not covered did not exist but it was checked that capsulation yield is 100%. The obtained microcapsule was able to emit the scent of a floral system and was able to use it as an aromatic.

[0034] When it was operated like the example 1 except having used toluylene di-isocyanate 20g and m-xylylene diamine 16g instead of example 2 hexamethylene-di-isocyanate 20g and hexamethylenediamine 20g, the mean particle diameter of the obtained microcapsule is 300 micrometers, and was able to check the existence with the naked eye. Moreover, it was checked that capsulation yield is 100%. This microcapsule was able to emit the scent of a floral system and was able to use it as an aromatic.

[0035] When it was operated like the example 1 instead of example 3 polyvinyl alcohol (a degree of polymerization 500, whenever [ saponification ] 88%) except having used gelatin (average-molecular-weight  $3 \times 10^4 - 10^5$ ) 7.5g, the mean particle diameter of the obtained microcapsule is 300 micrometers, and was able to check the existence with the naked eye. Moreover, it was checked that capsulation yield is 100%. This microcapsule was able to emit the scent of a floral system and was able to use it as an aromatic.

[0036] Instead of example 4 hexamethylenediamine 14g, the microcapsule which has polyurethane wall membrane when it is operated like an example 1 was obtained except using 7g of ethylene glycol, and mean particle diameter is 300 micrometers and was able to check the existence with the naked eye. Moreover, it was checked that capsulation yield is 100%. This microcapsule was able to emit the scent of a floral system and was able to use it as an aromatic.

[0037] Although formation of a microcapsule was seen when it was operated like the example 1, without adding 46g of sodium hydroxides 2% with example of comparison 1 tele phthloyl chloride 2.3g, the capsulation yield which is the broken capsule, the condensed capsule, or its both in many cases, and was measured from the optical microscope was about 5%.

[0038] Instead of example of comparison 2 polyvinyl alcohol (a degree of polymerization 500, whenever [ saponification ] 88%), it is polystyrene sulfonate specific salt (average molecular weight  $1.5 \times 10^4$ ). When it was operated like the example 1 except having used, the capsulation yield which formation of a microcapsule was not looked at but was measured from the optical microscope was about 0%.

[0039] After dissolving tele phthloyl chloride 1g and toluylene di-isocyanate 20g in 150g of perfume constituents containing limonene 50% example 51-hexanol 25% aldehyde C85%, aldehyde C95%, aldehyde C105%, and linalool 10%, it was made to distribute under churning in 750g of water solutions containing polyvinyl alcohol (polymerization-degree 500, whenever [ saponification ] 88%) 7.5g, and it adjusted so that particle size might be set to an average of 300 micrometers.

[0040] Subsequently, 2g of sodium-carbonate water solutions was added to the distributed water solution of this perfume constituent 20% with the reaction temperature of 20 degrees C, it agitated for 30 minutes, and the porous thin film which constructed the bridge over the interface of a perfume constituent and the aqueous phase by tele phthloyl chloride in polyvinyl alcohol was made to form.

[0041] Furthermore, ethylenediamine 7g was added to these dispersion liquid, it agitated for 2 hours, the polymerization reaction of toluylene di-isocyanate and ethylenediamine was advanced by the interface of a perfume constituent and the aqueous phase, and the perfume constituent endocyst microcapsule (mean particle diameter of 300 micrometers) which has poly urea wall membrane was obtained.

[0042] When these microcapsule dispersion liquid were observed with the optical microscope, the particle without the broken capsule or covering did not exist, but capsulation yield was 100%. The obtained microcapsule

was able to emit the scent of a citrus system and was able to use it as an aromatic.

[0043] After dissolving SEBAKOIRU chloride 1g, TORIME soil trichloride 1g, and trimethyl-hexamethylene-di-isocyanate 20g in 150g of insecticide constituents containing hexanal 5% hexenol 5% example 6 allethrin 90%, this was distributed under churning in 750g of water solutions containing polyvinyl alcohol (polymerization-degree 1500, whenever [ saponification ] 88%) 5g, and it adjusted so that particle size might be set to an average of 300 micrometers.

[0044] Subsequently, after adding 46g of sodium-hydroxide water solutions to this distributed water solution 2% with the reaction temperature of 10 degrees C and agitating for 20 minutes, diethylenetriamine 10g was added and it agitated for 10 minutes. Furthermore, reaction temperature was raised and agitated at 60 degrees C, and the microcapsule was obtained.

[0045] It was a microcapsule with a mean particle diameter of 300 micrometers which the obtained microcapsule connotes an insecticide constituent and has poly urea wall membrane, and capsulation yield was 100%. This microcapsule has been used as an invitation insecticide.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-362

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 13/16				
A 0 1 N 25/28		7457-4H		
// C 1 1 B 9/00	Z	2115-4H		
		6345-4G	B 0 1 J 13/ 02	D

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-190014	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成4年(1992)6月23日	(72)発明者	貴山 健太郎 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	梅澤 数子 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	安江 良司 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 白村 文男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マイクロカプセルの製造方法

(57)【要約】

【構成】 界面重合反応により疎水性液体をポリウレアあるいはポリウレタン樹脂で被覆するマイクロカプセルの製造方法において、多塩基酸ハライドと多価イソシアネートが溶解してなる疎水性液体を、OH基、NH<sub>2</sub>基もしくはNH基を有する水溶性高分子物質の水溶液中に添加して分散し、次いでアルカリ性化合物を添加した後、多価アミンもしくは多価アルコールを添加する。

【効果】 界面重合反応を利用して疎水性液体を芯物質として含有し、粒径が150μm以上の粒径の大きいマイクロカプセルを高収率で、かつ工業的に有利に製造することができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面重合反応により疎水性液体をポリウレアあるいはポリウレタン樹脂で被覆するマイクロカプセルの製造方法において、多塩基酸ハライドと多価イソシアネートが溶解してなる疎水性液体を、OH基、NH<sub>2</sub>基、もしくはNH基を有する水溶性高分子物質の水溶液中に添加して分散し、次いでアルカリ性化合物を添加した後、多価アミンもしくは多価アルコールを添加することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、界面重合反応により香料、殺虫剤、肥料等の疎水性液体を芯物質としてポリウレア、ポリウレタン樹脂で被覆するマイクロカプセルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、疎水性液体を芯物質として界面でポリウレア、ポリウレタン等の合成高分子壁膜を形成させるカプセル化法としては、例えば特公昭42-771号公報に、多価イソシアネートを水あるいはアミン類と反応させてポリウレア壁膜を有するカプセルを得る方法が記載されている。また、特公昭47-13740号公報、特公昭52-13508号公報、特開昭62-193641号公報等には、多価イソシアネートを溶解させた疎水性液体をポリビニルアルコール等の乳化安定剤含有水溶液中に添加して分散し、次いで多価アミンを添加する界面重合反応でポリウレア樹脂を生成させることによりマイクロカプセルを得る方法が記載されている。

【0003】これらの方法は、ポリウレア、ポリウレタン等の樹脂で疎水性液体を単一被覆するマイクロカプセルが得られるものであり、粒径が50~100μmまでのマイクロカプセルは製造可能であるが、マイクロカプセルの粒径が150μm以上になると膜強度が低下し、カプセル膜が反応中に攪拌で破壊するという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】マイクロカプセルは、その粒径を大きくすることにより全表面が減少し、徐放性が向上し、肉眼で識別できるようになるという利点を有しているため、粒径150μm以上の粒径が大きいマイクロカプセルのより有効な製造方法の開発が要望される。

【0005】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、疎水性液体を芯物質として含有する粒径の大きいマイクロカプセルを界面重合により高収率で製造し得るマイクロカプセルの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的

2

を達成するために鋭意検討を行なった結果、界面重合反応により疎水性液体をポリウレアあるいはポリウレタン等の樹脂で被覆するマイクロカプセルの製造方法において、多塩基酸ハライドと多価イソシアネートが溶解してなる疎水性液体を、OH基、NH<sub>2</sub>基、もしくはNH基を有する水溶性高分子物質の水溶液中に添加して分散させ、次いでアルカリ性化合物を添加した後、多価アミンもしくは多価アルコールを添加することにより、疎水性液体を芯物質として含有する粒径の大きいマイクロカプセルを高収率でかつ工業的に有利に製造し得ることを知見した。

【0007】

【発明の作用】多塩基酸ハライドと多価イソシアネートが溶解してなる疎水性液体をOH基、NH<sub>2</sub>基、もしくはNH基を有する水溶性高分子物質の水溶液中に添加・分散し、さらにアルカリ性化合物を添加すると、アルカリ性化合物が触媒として働き、疎水性液体と水相との界面で上記水溶性高分子物質が多塩基酸ハライドにより部分的に架橋され、多孔性の薄膜を形成する。さらに、これに多価アミンもしくは多価アルコールを添加すると、多価イソシアネートと多価アミンもしくは多価アルコールとの重合反応によりポリウレアあるいはポリウレタン壁膜が形成してマイクロカプセルが得られる。

【0008】このように多塩基酸ハライドとOH基、NH<sub>2</sub>基、もしくはNH基を有する水溶性高分子物質との反応が進行した後に、多価イソシアネートと多価アミンもしくは多価アルコールとの反応が起こり、マイクロカプセル膜が2重膜構造を形成して膜強度が向上し、カプセルの粒径が150μm以上になってもカプセル膜が破壊することがない。

【0009】

【発明の実施態様】本発明においては、まず多塩基酸ハライドと多価イソシアネートが溶解してなる疎水性液体を、OH基、NH<sub>2</sub>基、もしくはNH基を有する水溶性高分子物質の水溶液中に分散させる。

【0010】ここで、疎水性液体はマイクロカプセルの芯物質となるものであり、マイクロカプセルの用途等に応じて種々選択され、例えばエステル類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、炭化水素類等の1種または2種以上を使用することができる。特に本発明の製造方法においては、疎水性液体中にアルコール類が含有されていても高収率でマイクロカプセルを製造し得るので、疎水性体としてヘキサノール、シス-3-ヘキサノール、リナロール、グラニオール、シトロネロール、α-ターピネオール、1-メントール、ボルネオール、ベンジルアルコール、β-フェニルエチルアルコール等の水難溶性または不溶性アルコール類を有効に使用することができる。これら疎水性液体は、そのまま用いてもよいし、あるいは固体物質に含浸させたものを用いてもよい。

3

【0011】また、この疎水性液体に溶解させる多塩基酸ハライドとしては、例えばテレフタロイルクロライド、アジボイルクロライド、セバコイルクロライド、イソフタロイルクロライド、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロライド、1, 10-デカンジカルボニルクロライド、ドデカンジ酸クロライド、ベンゼンテトラ酸クロライド、トリメソイルトリクロライド等が挙げられる。これら多塩基酸ハライドは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0012】多塩基酸ハライドの使用量は特に制限されないが、疎水性液体中の多塩基酸ハライドの濃度が0.01~2.5モル/リットルとなるように溶解させることが好ましい。

【0013】さらに、上記多塩基酸ハライドとともに疎水性液体に溶解させる多価イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソチオシアネート、エチレンジイソチオシアネート等のジイソシアネートまたはジイソチオシアネート；トリフェニルメタンイソシアネート、オクチルシラントリイソシアネート等のトリイソシアネート；デスモジュールL, T, N, E, Z, R, M等の商品名でバイエル社から市販されているもの、および多価アミン、多価カルボン酸、多価チオール、多価ヒドロキシ化合物、エポキシ化合物等が付加した多価イソシアネートなどが挙げられる。

【0014】多価イソシアネートの使用量はとくに制限されないが、疎水性液体中の多価イソシアネート濃度が0.05~10.0モル/リットルとなるように溶解させることが好ましい。これら多価イソシアネートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0015】上記疎水性液体を添加するOH基、NH<sub>2</sub>基、NH基を有する水溶性高分子物質としては、次のものが挙げられる。天然系高分子としては、ブルラン、キサンタンガム、カードラン、デキストリン、サクシノグルカン、シゾフィラン、ニゲラン、レバン、ルティン酸、マンナン、担子菌類多糖類等の微生物系高分子、グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンドガム、タラガム等の種子多糖類、ヘクチン、クインシードガム等の果実多糖類、でんぷん、デキストリン等の根茎多糖類、アラビアガム、アラビアガラクトン、トラガカントガム、カラヤガム、ガチーガム等の樹脂多糖類、カラギーナン、アルギン酸、寒天、ファーセララン等の海藻多糖類、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、キトサン等の動物系高分子などが挙げられる。

【0016】半合成系高分子としては、カルボキシメチ

4

ルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、カチオン化セルロース、硫酸セルロース、でんぷん誘導体、グアーガム誘導体などが挙げられる。

【0017】合成系高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、水溶性ナイロン、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。これら水溶性高分子は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、これらの中では、特にポリビニルアルコール、ゼラチンが好ましい。

【0018】上記OH基、NH<sub>2</sub>基、NH基を有する水溶性高分子物質の水溶液中の濃度は別に限定されないが、0.01~5%（重量%、以下同じ）、特に0.1~3%とすることが好ましい。水溶性高分子濃度が上記範囲を外れると、マイクロカプセル収率が低下する場合がある。さらに、多塩基酸ハライドと多価イソシアネートが溶解した疎水性液体の水溶性高分子含有水溶液中への添加量は、水溶性高分子含有水溶液に対して10~100%とすることが好ましい。

【0019】次いで、本発明の製造方法においては、疎水性液体を分散させた水溶性高分子水溶液中に、アルカリ性化合物を添加した後、多価アミンもしくは多価アルコールを添加してマイクロカプセルを得る。

【0020】本発明では、このようにアルカリ性化合物を添加した後、多価アミンもしくは多価アルコールを水溶性高分子水溶液中に添加することにより、まず、アルカリ性化合物が触媒として働き、界面で水溶性高分子が多塩基酸ハライドにより部分的に架橋して多孔性の薄膜を形成し、次いで多価アミンもしくは多価アルコールを添加すると、多価イソシアネートと多価アミンもしくは多価アルコールとの重合反応により、2重膜構造を形成して膜強度が大きいポリウレアあるいはポリウレタン壁膜が形成する。

【0021】この場合、アルカリ性化合物としてはアルカリまたはアルカリと弱酸との塩が使用でき、具体的にはNaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等が好ましい。アルカリ性化合物の添加量は適宜選択されるが、水溶性高分子と多価ハライドとの架橋反応により生成する酸の中和当量の5~100%とすることが好ましい。

【0022】さらに、アルカリ性化合物を添加する際、反応条件は特に制限されないが、好ましくは反応温度0~60℃で1~60分間攪拌することにより容易に反応が進行する。

【0023】多価アミンとしてはヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、p-フェニレンジアミン、リジン、ピペラジン、二塩基アミノ酸等のジアミン、エポキ

50

5

シ樹脂のアミン付加物等の変性ポリアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等の3価以上のアミンなどが挙げられる。

【0024】多価アルコールとしてはエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、キシリレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリエーテルポリオール、エチレンアジベート、アクリルエステル等のポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタンジエンポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ケン化EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）等の主鎖がC-C結合よりなるポリオール、含リンポリオール、含ハロゲンポリオール、芳香族アミン系ポリオール、フェノール系ポリオール、芳香族系ポリエステル等の難燃ポリオールが挙げられる。

【0025】これら多価アミンもしくは多価アルコールは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。上記の多価アミンもしくは多価アルコールの添加量は、多価イソシアネートの反応当量の10

～1000%とすることが好ましい。

【0026】なお、多価アミンもしくは多価アルコールを添加する際の反応条件は特に限定されないが、反応温度を好ましくは0～80℃、1～6時間程度攪拌すること、重合反応が効率良く進む。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のマイクロカプセルの製造方法によれば、界面重合反応を利用して疎水性液体を芯物質として含有するマイクロカプセルを高収率で、かつ工業的に有利に製造し得、特に、カプセル膜強度の向上により、カプセル粒径が大きな（例えば150μm以上の）ものの製造が可能となり、かつカプセル膜が緻密な構造を持つ。

【0028】さらに、本発明の製造方法で得られるマイクロカプセルは、芯物質が多孔性の薄膜で被覆されていることから徐放性を有し、芯物質が徐々に放出されるので、各種香料を芯物質としてカプセル化し、芳香剤等のフレグランス製品として利用したり、殺虫成分や誘引剤、忌避剤、殺菌剤、除草剤等を芯物質としてカプセル化し、農薬や殺虫剤などとして利用することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0030】実施例1

エチルブチレート10%、エチルカプロエート10%、1-ヘキサノール10%、アミルアセテート5%、リナロール65%を含有する香料組成物150gにテレフタロイルクロライド2.3gとヘキサメチレンジイソシアネート20gを溶解した後、この香料組成物をポリビニ

6

ルアルコール（重合度500、ケン化度88%）7.5gを含有する水溶液750g中に攪拌下で分散させ、粒径が平均300μmになるように調整した。

【0031】次いで、この香料組成物の分散溶液に反応温度20℃で2%水酸化ナトリウム水溶液46gを加えて10分間攪拌し、香料組成物と水相との界面に、ポリビニルアルコールをテレフタロイルクロライドで架橋した多孔性の薄膜を形成させた。この薄膜の存在は光学顕微鏡により確認された。

【0032】さらに、この分散液にヘキサメチレンジアミン14gを添加して2時間攪拌して、香料組成物と水相との界面でヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジアミンの重合反応を進め、ポリウレタ壁膜を有するマイクロカプセルを得た。

【0033】このマイクロカプセルの平均粒径は300μmで、肉眼でその存在を確認することができた。また、このマイクロカプセル分散液を光学顕微鏡で観察したところ、被覆されていない香料組成物粒子は存在せず、カプセル化収率は100%であることが確認された。得られたマイクロカプセルはフローラル系の香りを放ち、芳香剤として用いることができた。

【0034】実施例2

ヘキサメチレンジイソシアネート20gとヘキサメチレンジアミン20gの代わりにトルイレンジイソシアネート20gとm-キシリレンジアミン16gを用いた以外は実施例1と同様に操作したところ、得られたマイクロカプセルの平均粒径は300μmで、肉眼でその存在を確認することができた。また、カプセル化収率は100%であることが確認された。このマイクロカプセルはフローラル系の香りを放ち、芳香剤として用いることができた。

【0035】実施例3

ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88%）の代わりに、ゼラチン（平均分子量 $3 \times 10^4 \sim 10^5$ ）7.5gを用いた以外は実施例1と同様に操作したところ、得られたマイクロカプセルの平均粒径は300μmで、肉眼でその存在を確認することができた。また、カプセル化収率は100%であることが確認された。このマイクロカプセルはフローラル系の香りを放ち、芳香剤として用いることができた。

【0036】実施例4

ヘキサメチレンジアミン14gの代わりに、エチレングリコールを7g用いる以外は、実施例1と同様に操作を行なったところ、ポリウレタ壁膜を有するマイクロカプセルが得られ、平均粒径は300μmで、肉眼でその存在を確認することができた。また、カプセル化収率は100%であることが確認された。このマイクロカプセルはフローラル系の香りを放ち、芳香剤として用いることができた。

【0037】比較例1

50

7 :

テレフタロイルクロライド2.3gと2%水酸化ナトリウム4.6gを添加せずに、実施例1と同様に操作を行なったところ、マイクロカプセルの形成は見られたが、壊れたカプセルもしくは凝集したカプセルあるいはその両者である場合が多く、光学顕微鏡から測定したカプセル化収率は約5%であった。

#### 【0038】比較例2

ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88%）の代わりに、ポリスチレンスルホン酸ソーダ塩（平均分子量 $1.5 \times 10^4$ ）を用いた以外は実施例1と同様に操作を行なったところ、マイクロカプセルの形成は見られず、光学顕微鏡から測定したカプセル化収率は約0%であった。

#### 【0039】実施例5

1-ヘキサノール25%、アルデヒドC<sub>8</sub>5%、アルデヒドC<sub>9</sub>5%、アルデヒドC<sub>10</sub>5%、リナロール10%、リモネン50%を含有する香料組成物150gにテレフタロイルクロライド1gとトリイレンジイソシアネート20gを溶解した後、ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88%）7.5gを含有する水溶液750g中に攪拌下で分散させ、粒径が平均300μmになるように調整した。

【0040】次いで、この香料組成物の分散水溶液に反応温度20℃で20%炭酸ナトリウム水溶液2gを加えて30分間攪拌し、香料組成物と水相との界面にポリビニルアルコールをテレフタロイルクロライドで架橋した多孔性の薄膜を形成させた。

【0041】さらに、この分散液にエチレンジアミン7\*

8

\*gを添加し、2時間攪拌して香料組成物と水相との界面でトリイレンジイソシアネートとエチレンジアミンとの重合反応を進め、ポリウレア壁膜を有する香料組成物内包マイクロカプセル（平均粒径300μm）を得た。

【0042】このマイクロカプセル分散液を光学顕微鏡で観察したところ、壊れたカプセルや被覆のない粒子は存在せず、カプセル化収率は100%であった。得られたマイクロカプセルは柑橘系の香りを放ち、芳香剤として用いることができた。

#### 10 【0043】実施例6

アレスリン90%、ヘキセノール5%、ヘキサナール5%を含有する殺虫剤組成物150gにセバコイルクロライド1g、トリメソイルトリクロライド1gおよびトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート20gを溶解した後、これをポリビニルアルコール（重合度1500、ケン化度88%）5gを含有する水溶液750g中に攪拌下で分散させ、粒径が平均300μmとなるように調整した。

20 【0044】次いで、この分散水溶液に反応温度10℃で2%水酸化ナトリウム水溶液4.6gを加えて20分間攪拌した後、ジエチレントリアミン10gを添加して10分間攪拌した。さらに、反応温度を60℃に上げて攪拌してマイクロカプセルを得た。

【0045】得られたマイクロカプセルは殺虫剤組成物を内包し、ポリウレア壁膜を有する平均粒径300μmのマイクロカプセルであり、カプセル化収率は100%であった。このマイクロカプセルは誘引殺虫剤として利用できた。

フロントページの続き

(72)発明者 樹下 基孝

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内